

TECNICAS DE PERTURBACIONES EN LA TEORIA DE REACTORES CATALITICOS

POR

J. M. VEGA DE PRADA y A. LINAN

E.T.S.I. Aeronáuticos
Universidad Politécnica de Madrid

Recibido el 15 de diciembre de 1977

RESUMEN.—Se analiza el problema de transporte de calor y masa en partículas porosas de geometrías simétricas (placas, cilindros y esferas) en cuyo interior tiene lugar una reacción catalítica de tipo Arrhenius o Langmuir-Hinshelwood, teniendo en cuenta los efectos de las resistencias al transporte externo de calor y masa. Se muestra cómo se pueden utilizar técnicas asintóticas y propiedades de invariancia ante grupos continuos de transformaciones para obtener de una manera simple el consumo de reactantes y la producción de calor de cada partícula. Se indica la forma de utilizar estos resultados para el cálculo de la evolución del fluido intersticial a lo largo de un reactor catalítico de lecho fijo.

ABSTRACT.—An analysis is presented for the problem of heat and mass transport in symmetrical porous particles where a catalytic reaction, of the Arrhenius or Langmuir-Hinshelwood type, is taking place; the effects of the external heat and mass transfer resistances are taken into account in the analysis.

Asymptotic techniques and invariance properties to continuous transformation groups are used to calculate in a simple way the overall reactant consumption and heat release per particle. The results are used to obtain the evolution of the interstitial fluid along a fixed packed bed reactor.

1. INTRODUCCION

Los modelos matemáticos que aparecen en la Teoría de Reactores Catalíticos, consistentes con frecuencia en sistemas acoplados de ecuaciones diferenciales no lineales, son de una gran complejidad. En estas ecuaciones aparece un elevado número de parámetros adimensionales, que son cocientes entre longitudes, tiempos, temperaturas, ..., características del problema; por esta razón, el simple ataque numérico de las ecuaciones, posible en principio debido al extraordinario desarrollo que los métodos numéricos han tenido en los últimos años, no proporciona resultados suficientemente generales en los que basar una teoría consistente del comportamiento de estos reactores.

En los reactores catalíticos de lecho fijo, la mezcla reactante fluye a través de los intersticios que dejan las partículas catalíticas. La concentración de reactante en el fluido intersticial disminuye a lo largo del reactor debido a su paso a las partículas, en cuyo interior se consume por reacción

química; los productos de la reacción y el calor generado abandonan las partículas contribuyendo, también, a la variación de la temperatura del fluido intersticial a lo largo del reactor. Este transporte de reactantes y calor entre el fluido intersticial y la superficie de las partículas está determinado por las diferencias que aparecen en los valores de la concentración y temperatura que, sin embargo, no pueden calcularse sin analizar el proceso combinado de transporte de calor y masa y reacción química que tiene lugar en el interior de las partículas catalíticas.

En la formulación matemática del problema aparecen parámetros adimensionales, muchos de los cuales pueden considerarse como relaciones entre tiempos característicos asociados a los distintos procesos físico-químicos descritos más arriba; por ejemplo, el tiempo de residencia en el reactor, los tiempos característicos asociados al transporte de masa del fluido intersticial a la superficie de la partícula y al transporte de masa en el interior de la misma, el tiempo característico de reacción química, ... etc. Los órdenes de mag-

nitudo de estos tiempos son, con frecuencia, muy diferentes; este hecho conduce a la bien conocida idea de etapa determinante del proceso global. Por ejemplo, si el tiempo de reacción química es muy pequeño frente al de transporte desde el fluido intersticial a la partícula, el consumo de reactantes por las partículas estará determinado por el proceso de transporte externo, siendo la concentración de reactante en la superficie de la partícula muy pequeña frente a su valor en el fluido intersticial; en el límite opuesto, la resistencia externa al transporte de masa es despreciable, pudiéndose igualar los valores de la concentración de reactante en la superficie de la partícula y en el fluido intersticial. El propósito de este trabajo es mostrar cómo las técnicas de perturbaciones conducen a resultados de este tipo en el análisis de las ecuaciones diferenciales que describen la respuesta de los reactores catalíticos.

2. MODELO UNIDIMENSIONAL SIN DIFUSION AXIAL

El modelo básico o ideal, que se utiliza en la mayor parte de las publicaciones sobre reactores catalíticos, supone que existen gradientes de concentración y temperatura solamente de la dirección axial. El único mecanismo de transporte que se considera en esta dirección es el convectivo, que se supone ideal. Nosotros admitiremos además gradientes de concentración y temperatura, tanto en el interior de las partículas catalíticas como entre su superficie y el fluido intersticial. Si en el interior de las partículas tiene lugar una única reacción catalítica del tipo $A \rightarrow \text{Productos}$, las ecuaciones estacionarias de conservación de materia (reactante A) y entalpía para el fluido intersticial pueden escribirse en forma adimensional

$$\frac{dY}{d\xi} = -\Delta\psi Y \quad [1]$$

$$\frac{dZ}{d\xi} = \Delta B\psi Y - S_i(Z - Z_w) \quad [2]$$

con condiciones iniciales (a la entrada del reactor)

$$Y(0) = Z(0) = 1 \quad [3]$$

La ecuación [1] describe la disminución de la concentración de reactante, Y, en el fluido intersticial a lo largo del reactor como consecuencia de su paso al interior de las partículas donde se consume por la reacción catalítica. La variación de temperatura intersticial a lo largo del reactor se determina, en la ecuación [2], como suma de los efectos del calor recibido por el fluido intersticial desde las partículas, donde se genera por la reac-

ción catalítica, y del recibido desde el fluido refrigerante.

En las ecuaciones anteriores, Y y Z son la concentración y temperatura referidas a sus valores a la entrada del reactor y ξ , la distancia a la entrada del reactor referida a su longitud; Δ es la relación entre el tiempo de residencia en el reactor y el tiempo característico de transporte de materia del fluido intersticial a la superficie de las partículas, $B+1$ es la temperatura máxima que se podría alcanzar adiabáticamente en el reactor referida a la temperatura de entrada. El número de Stanton, S_i , es una relación entre el tiempo de residencia en el reactor y el tiempo de transporte de calor al fluido refrigerante, que está a temperatura adimensional Z_w . El parámetro adimensional ψ es una medida de la masa reactante consumida por unidad de tiempo en las partículas catalíticas. El valor de ψ ha de calcularse en función de la concentración y temperatura locales del fluido intersticial que baña las partículas resolviendo, para éstas, las ecuaciones de transporte de calor y masa que pueden escribirse en forma adimensional,

$$\frac{d^2u}{dx^2} + \frac{j}{x} \frac{du}{dx} = \Phi^2 R(u, v, \mu) \quad [4]$$

$$\frac{d^2v}{dx^2} + \frac{j}{x} \frac{dv}{dx} = -\beta \Phi^2 R(u, v, \mu) \quad [5]$$

con condiciones de contorno

$$(du/dx)_{x=0} = (dv/dx)_{x=0} = 0 \quad [6]$$

$$\sigma(1-u_s) = (du/dx)_{x=1}; \quad \nu(1-v_s) = (dv/dx)_{x=1} \quad [7]$$

donde u y v son la concentración de reactante y temperatura en el interior de la partícula, referidas a sus valores en el fluido intersticial, y x es la distancia al centro referida al radio de la partícula, que se supone de geometría simétrica ($j=0, 1$ ó 2 para placas planas, cilindros y esferas, respectivamente). La velocidad de reacción $R(u, v, \mu)$ está adimensionalizada con su valor a la temperatura y concentración intersticiales; en R intervienen otros parámetros adimensionales que se han representado con μ . El cuadrado del módulo de Thiele Φ , es el cociente entre los tiempos característicos de difusión en la partícula y de reacción catalítica. El número de Prater β mide la exotermicidad de la reacción. Los números de Sherwood, σ , y Knudsen, ν , son una relación entre las resistencias interna y externa al transporte de masa y calor respectivamente.

Los distintos parámetros adimensionales que aparecen, Φ , β , y μ dependerán de la concentración y temperatura en el fluido intersticial, en la forma

$$\Phi = \Phi_0 f_1(Y, Z), \quad \beta = \beta_0 f_2(Y, Z), \quad \mu = \mu_0 f_3(Y, Z), \quad [8]$$

donde tanto los parámetros Φ_0 , β_0 , μ_0 , dependientes de las condiciones en la entrada del reactor, como las funciones f_1 , f_2 , y f_3 están determinadas por la cinética química.

La velocidad de reacción aparente ψ viene dada, en virtud de la manera como se han adimensionalizado las ecuaciones, por medio de

$$\psi = (j+1)(du/dx)_{x=1} \quad [9]$$

De este modo, la resolución del problema [4]–[7] permite calcular ψ como función de Φ , β y μ

$$\psi = \psi(\Phi, \beta, \mu) \quad [10]$$

y de otros parámetros (σ , v , j , ... etc.) cuyo valor supondremos independiente de la concentración y temperatura intersticial.

La función [10], junto con las expresiones [8], permite calcular

$$\psi = \psi(Y, Z) \quad [11]$$

que podemos introducir en [1] y [2]. El problema [1]–[3] es entonces autoconsistente y de su integración podrían obtenerse la evolución de la concentración y temperatura intersticial, $Y(\xi)$ y $Z(\xi)$ y, en particular, las condiciones a la salida del reactor $Y(1)$ y $Z(1)$.

Para la velocidad de reacción adimensional $R(u, v, \mu)$ consideraremos distintas expresiones dependiendo de las características de la reacción catalítica que tiene lugar en el interior de las partículas:

— Ley isoterma de orden n

$$R(u, v, n) = u^n, \quad \beta = 0 \quad [12]$$

— Ley tipo Arrhenius

$$R(u, v, n, \gamma) = u^n \exp[\gamma(v-1)/v] \quad [13]$$

— Ley isoterma tipo Langmuir-Hinshelwood

$$R(u, v, n, p, k) = u^n \left[\frac{k+1}{k+4} \right]^{n+p}, \quad \beta = 0 \quad [14]$$

— Ley no isoterma tipo Langmuir-Hinshelwood

$$R(u, v, \gamma, \gamma_a, k) = \frac{(k+1) \exp[(\gamma - \gamma_a)(v-1)/v]}{k + u \exp[-\gamma_a(v-1)/v]} \quad [15]$$

En las expresiones anteriores γ es la temperatura de activación referida a la temperatura intersticial. El parámetro k^{-1} que aparece en las leyes del tipo Langmuir-Hinshelwood, [14]–[15], representa la influencia de los efectos de adsorción en la velocidad de reacción global; γ_a es una temperatura de activación adimensional asociada a estos efectos.

La no linealidad de la velocidad de reacción adimensional hace que el problema [4]–[7] no admita, en general, solución analítica y deba resolverse numéricamente. En consecuencia, la función

[11] que, como hemos mencionado anteriormente, debe introducirse en las ecuaciones [1] y [2], ha de obtenerse numéricamente. El proceso numérico consistirá en resolver el problema [4]–[7] en cada punto de la malla de integración de las ecuaciones [1]–[2] para obtener el valor de ψ correspondiente a cada valor de Y y Z . Obsérvese que el proceso anterior requiere una gran cantidad de resoluciones numéricas del problema [4]–[7], lo cual trae consigo mucho tiempo de cálculo. Todo el proceso anterior debería realizarse para cada conjunto de valores de los distintos parámetros adimensionales del problema. Observemos que el paso clave en el proceso descrito es la resolución del problema [4]–[7] que proporciona la función [10], paso que debe realizarse en un gran número de ocasiones.

En lo que sigue se intenta mostrar cómo es posible obtener una descripción sencilla de la función [10], en casos de interés práctico en que algunos de los parámetros que la determinan toman valores grandes o pequeños frente a la unidad.

3. PROBLEMA DE DIRICHLET

Utilizando las nuevas variables y parámetros

$$y = \frac{u}{u_s}, \quad z = \frac{v}{v_s}, \quad \beta_s = \beta \frac{u_s}{v_s},$$

$$\Phi_s^2 = \Phi^2 \frac{R(u_s, v_s, \mu)}{u_s}, \quad [16]$$

y la nueva velocidad de reacción adimensional

$$\bar{R}(y, z, \mu_s) = \frac{R(u_s y, v_s z, \mu)}{R(u_s, v_s, \mu)} \quad [17]$$

podemos reescribir el problema [4]–[7] en la forma:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{j}{x} \frac{dy}{dx} = \Phi_s^2 \bar{R}(y, z, \mu_s) \quad [18]$$

$$\frac{d^2 z}{dx^2} + \frac{j}{x} \frac{dz}{dx} = -\beta_s \Phi_s^2 \bar{R}(y, z, \mu_s) \quad [19]$$

$$(dy/dx)_{x=0} = (dz/dx)_{x=0} = 0$$

$$y(1) = z(1) = 1 \quad [20]$$

Multiplicando [18] por β_s y sumándole [19] obtenemos una ecuación para la variable $\beta_s y + z$ que puede integrarse fácilmente teniendo en cuenta las condiciones [20] y [21], para dar

$$z = 1 + \beta_s(1 - y) \quad [22]$$

que introducida en [18] proporciona la ecuación:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{j}{x} \frac{dy}{dx} = \Phi_s^2 \bar{R}(y, 1 + \beta_s(1 - y), \mu_s) \quad [23]$$

que depende solamente de y . La ecuación [23] debe integrarse con las condiciones

$$(dy/dx)_{x=0}=0 \quad ; \quad y(1)=1 \quad [23]$$

Así, pues, el problema [18]–[21] es equivalente al [23]–[24] con $z(x)$ calculado por medio de [22]. De la resolución de [23]–[24] podemos obtener la velocidad de reacción aparente

$$\psi_s = (j+1)(dy/dx)_{x=1} \quad [25]$$

en función de los distintos parámetros adimensionales que aparecen, es decir

$$\psi_s = \psi_s(\Phi_s, \beta_s, \mu_s)$$

Los valores de los parámetros Φ_s , β_s y μ_s son desconocidos porque dependen de u_s y v_s (expresiones [16]). Podemos, sin embargo, añadir las condiciones de contorno [7] que pueden escribirse en la forma:

$$\sigma \frac{1-u_s}{u_s} = \frac{\psi_s}{j+1} \quad \nu \frac{1-v_s}{v_s} = -\beta_s \frac{\psi_s}{j+1} \quad [27]$$

para calcularlos y obtener así la función [10] que buscamos. La forma concreta de hacer este cálculo depende en gran medida del tipo de cinética que se esté considerando, así como de la manera en que venga dada la función [26].

A partir de este momento pondremos énfasis, fundamentalmente, en el cálculo de la función [26] dando resultados de la función [10], pero sin describir con detalle el proceso de obtención. Para más detalles ver (1).

4. CINETICA ISOTERMA DE ORDEN n

El problema de *Dirichlet* para este caso viene dado por la ecuación:

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{j}{x} \frac{dy}{dx} = \Phi_s^2 y^n \quad [28]$$

con condiciones de contorno

$$(dy/dx)_{x=0}=0 \quad y(1)=1 \quad [29a]$$

pudiendo tomar el parámetro n valores fraccionarios o negativos cuando, con esta ley sencilla, se están aproximando esquemas cinéticos más complicados. Nuestra atención va dirigida al cálculo de $\psi_s/(j+1)=(dy/dx)_{x=1}$ como función de n , j y Φ_s^2 .

Volkman y Kehat (2), han desarrollado un método sencillo para obtener directamente la relación funcional $\psi_s = \psi_s(n, j, \Phi_s)$ pero que no les permitía efectuar una discusión general de la forma de las soluciones. Para el caso $j=0$, Aris y Metha (3), han resuelto el problema incluyendo los efectos de resistencia externa al transporte de masa, deducien-

do conclusiones más generales. En lo que sigue esbozaremos las ideas fundamentales del análisis, ver (4), realizado por los mismos autores de esta comunicación, similar en espíritu al realizado por Joseph y Lundgren (5), para el caso $\Phi_s^2 < 0$. En (1) puede encontrarse una justificación completa de las afirmaciones que haremos.

Para valores de n inferiores a la unidad, el problema [28]–[29a] tiene solución, con $y \geq 0$, solamente para Φ_s inferior a un cierto valor máximo. Si $-1 < n < 1$ pueden encontrarse soluciones para valores mayores de Φ_s si se sustituyen las condiciones [29a] por las nuevas, más débiles

$$x = x_0(\Phi_s, n, j) \quad y = dy/dx = 0 \quad ; \quad y(1)=1 \quad [29b]$$

que suponen, en la partícula, una zona interior, $x < x_0$, donde la concentración de reactante es nula y, por tanto, hay equilibrio químico. Para lo que sigue, llamaremos *problema (a)* al [28]–[29a] y *problema (b)* al [28]–[29b].

Nuestro método de resolución utiliza la invariancia de la ecuación [28] y de la primera de las condiciones de contorno [29a] o [29b], ante el grupo continuo de transformaciones

$$x \rightarrow \alpha^{(1-n)/2} x \quad ; \quad \Phi_s \rightarrow \Omega^{(1-n)/2} \Phi_s \quad ; \quad y \rightarrow \alpha \Omega y \quad [30]$$

que nos permitirá obtener la función $\psi_s(\Phi_s^2, n, j)$ para los problemas (a) y (b), a partir de la solución de una cierta ecuación diferencial con condiciones iniciales bien definidas. En efecto, utilizando las variables

$$\omega = (x/y) (dy/dx) \quad \theta = \Phi_s^2 x^2 y^{n-1} \quad [31]$$

que, como se puede comprobar, son invariantes ante el grupo de transformaciones [30], podemos escribir la ecuación diferencial [28] en la forma:

$$\frac{d\omega}{d\theta} = \frac{\theta - \omega^2 + (1-j)\omega}{2\theta + (n-1)\theta\omega} \quad [32]$$

Las condiciones iniciales para la integración de la ecuación [32] se pueden deducir de las [29a] y [29b]. Para el *problema (a)*, de [29a]

$$x = x_0 \Rightarrow \omega = \theta = 0 \quad [33a]$$

y para el *problema (b)*, de [29b]

$$x = x_0 \Rightarrow \omega = \theta = \infty \quad [33b]$$

Tales condiciones no son, sin embargo, suficientes para comenzar la integración, numérica en general, de la ecuación [32]. Un análisis más detallado de la relación entre las soluciones de los problemas [28]–[29] y [32]–[33] proporciona el comportamiento asintótico de las soluciones, ver (1). Se obtiene, para el *problema (a)*

$$\theta \ll 1 \quad \omega = \frac{\theta}{j+1} \left[1 - \frac{n\theta}{(j+1)(j+3)} + \dots \right] \quad [34a]$$

y para el problema (b)

$$\theta \gg 1 \quad \omega = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \theta \cdot \left[1 + \frac{4j}{n+3} \sqrt{\frac{n+1}{2\theta}} + \dots \right] \quad [34b]$$

Supongamos que la única solución de [32] con comportamiento asintótico [34a o b] es la función:

$$\omega = \omega(\theta) \quad [35]$$

Teniendo en cuenta la segunda de las condiciones [29a] o [29b], las variables θ y ω definidas en [31] toman valores, para $x=1$

$$\omega = (dy/dx)_{x=1} = \frac{\psi_s}{j+1} ; \quad \theta = \Phi_s^2 \quad [36]$$

de manera que la relación $\psi_s = \psi_s(\Phi_s)$ viene dada por:

$$\psi_s = (j+1) \omega(\Phi_s^2) \quad [37]$$

siendo $\omega = \omega(\theta)$ la función (quizás multiforme) [35], y nuestro problema queda resuelto.

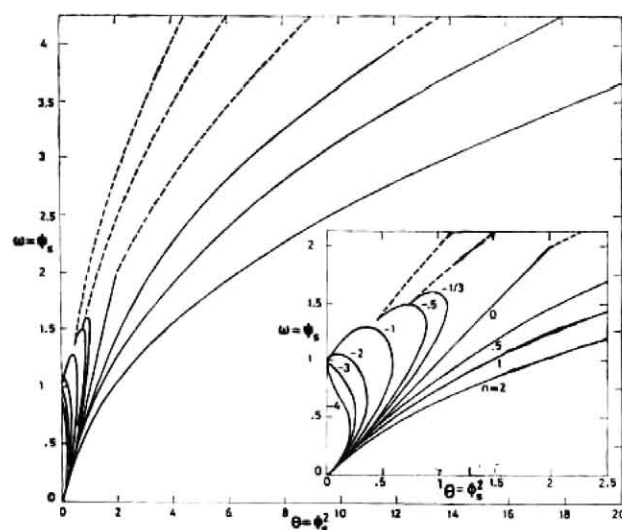


Figura 1

Relación $\psi_s = \psi_s(\Phi_s)$ para geometría plana y reacción isotérmica de orden n . Problema (a) —; problema (b) — —

En las figs. 1, 2 y 3 se dan las funciones [35] para los problemas (a) y (b), las tres geometrías ($j=0, 1$ y 2) y valores representativos de n , que se han obtenido de la integración numérica del problema [31], [34]. En estas figuras las curvas de trazo continuo corresponden al problema (a) y las de trazo discontinuo, al problema (b).

Mediante un análisis del plano de las fases de la ecuación [32], utilizando la Teoría Cualitativa de Ecuaciones Diferenciales, puede obtenerse la forma de las curvas [37] para las tres geometrías y para cualquier valor de n , de donde se deducen

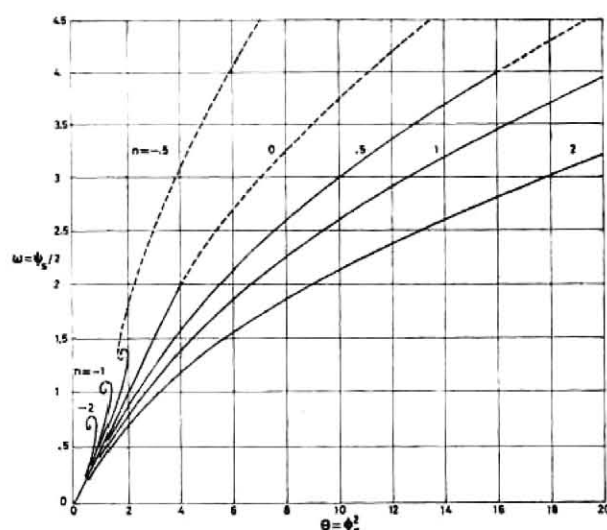


Figura 2

Relación $\psi_s = \psi_s(\Phi_s)$ para geometría cilíndrica y reacción isotérmica de orden n . Problema (a) —; Problema (b) — —

importantes conclusiones relativas a multiplicidad de solución del problema.

Pequeñas variantes en el planteamiento del problema, que traen como consecuencia la sustitución de la ecuación [32] por un sistema autónomo de dos ecuaciones diferenciales, permiten obtener el valor de la concentración en el centro para el problema (a) y del radio de la zona de equilibrio x_0 en el problema (b), así como el perfil de concentración correspondientes a cada valor de Φ_s .

Siguiendo el proceso que se describió en la sección 3, se puede deducir la función [10] a partir de la solución del problema de Dirichlet que hemos obtenido. La función [10] viene dada en forma paramétrica por medio de las expresiones:

$$\psi = (j+1) \frac{\sigma \omega}{\sigma + \omega} \quad \Phi^2 = \theta \left[\frac{\omega + \sigma}{\sigma} \right]^{n-1} \quad [38]$$

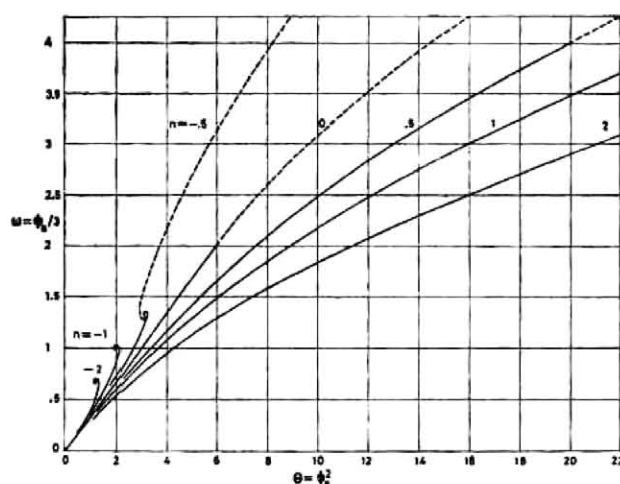


Figura 3

Relación $\psi_s = \psi_s(\Phi_s)$ para geometría esférica y reacción isotérmica de orden n . Problema (a) —; problema (b) — —

siendo $\omega=\omega(\theta)$ la función [35] solución del problema [32]–[34]. Las condiciones de existencia y unicidad de las soluciones del tipo (a) o (b) pueden hallarse, en función de σ , a partir de [38] sin dificultad, como se muestra en (1) ó (4).

5. CINÉTICAS TIPO ARRHENIUS

El problema de *Dirichlet* [23]–[24] puede escribirse en este caso en la forma:

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{j}{x} \frac{dy}{dx} = \Phi_s^2 y^n \exp \left[\frac{\gamma_s \beta_s (1-y)}{1+\beta_s(1-y)} \right] \quad [39]$$

$$(dy/dx)_{x=0}=0 \quad ; \quad y(1)=1 \quad [40]$$

Este problema ha recibido una considerable atención en la literatura de *Ingeniería Química*, ver *Aris* (6) y las referencias dadas allí. En esta sección analizaremos dos casos en que admite una resolución sencilla: el límite de efectos caloríficos pequeños en el interior de la partícula (partícula casi isoterma) y el de grandes efectos caloríficos interiores.

5.1. PARTÍCULA CASI-ISOTERMA

Este límite, de gran interés en Ingeniería Química, se presenta para casos en que

$$\gamma_s \beta_s \ll 1 \quad [41]$$

Entre los análisis del problema [39]–[40] en este límite de bajos efectos térmicos interiores merecen ser destacados los realizados por *Hlaváček y Kubicek* (7) y (8), y *McGreavy y Thornton* (9). En esta sección utilizaremos técnicas de perturbaciones para describir la solución al problema en este caso límite. Ver los detalles del análisis en (1).

Observemos que si se verifica [41] y se desprecian términos del orden de $\gamma_s \beta_s$, la ecuación [39] coincide con la [28] correspondiente a la reacción isoterma de orden n , de manera que la solución del problema de *Dirichlet* para este caso vendrá dada, en primera aproximación, por la expresión [37]. Siguiendo el proceso descrito en la sección 3 (utilizando las expresiones [27]) se puede obtener una descripción paramétrica de la relación [10] que buscamos,

$$\frac{\psi}{j+1} = \frac{\omega\sigma}{\omega+\sigma} \quad ; \quad \Phi^2 = \left[\frac{\omega+\sigma}{\sigma} \right]^{n-1} \cdot \exp \left[\frac{\gamma}{1+\frac{\beta}{\nu} \frac{\omega\sigma}{\omega+\sigma}} - \gamma \right] \quad [42]$$

donde $\omega=\omega(\theta)$ es la función [35] solución de la

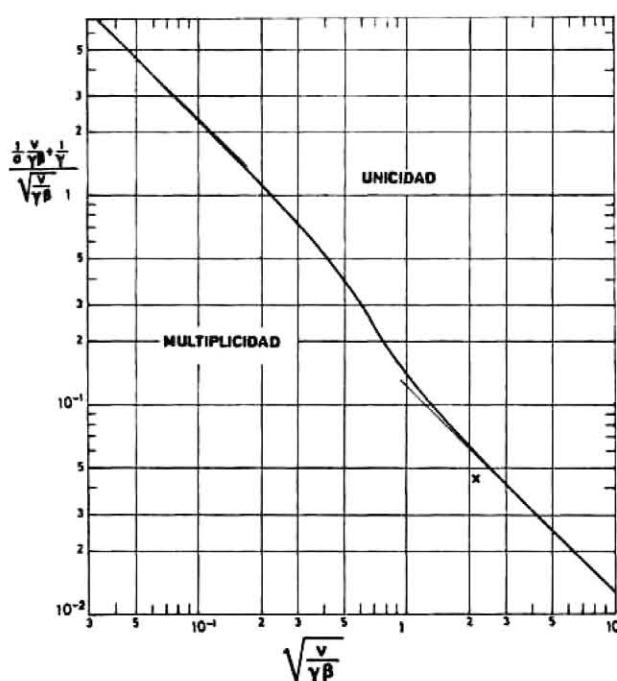


Figura 4

Regiones de unicidad y multiplicidad de soluciones para cinéticas tipo Arrhenius de orden 1 en el límite de bajos efectos térmicos interiores, y geometría esférica

ecuación [32] con comportamientos iniciales [34].

Para que exista multiplicidad de solución, la segunda de las funciones [42] debe tener extremos relativos. De tal condición puede obtenerse un criterio para determinar la existencia de multiplicidad de solución y los valores máximo y mínimo del módulo de Thiele Φ en el intervalo de multiplicidad. Para el caso $n=1$, por ejemplo, basta encontrar el punto característico del sistema en la figura 4 para deducir si el problema presenta solución única o no. Para $n \neq 1$ la curva que separa las zonas de unicidad y multiplicidad en la figura 4 depende del parámetro σ .

En cualquier caso, recuérdese que en todo el proceso anterior se han despreciado términos del orden de $\gamma_s \beta_s$. Pueden calcularse términos sucesivos del desarrollo de la solución en potencias de $\gamma_s \beta_s$, de una manera similar, ver (1), con lo cual se obtiene

$$\psi = \psi_0(\Phi) + \gamma_s \beta_s \psi_1(\Phi) + \dots \quad [43]$$

siendo $\psi_0(\Phi)$ la relación dada paramétricamente por las expresiones [42]. Para valores $\Phi_s \gg 1$ el desarrollo [43] puede describirse por medio de expresiones analíticas que se obtienen al resolver el problema [39]–[40] mediante técnicas de perturbaciones singulares.

En la figura 5 se dan los resultados de aplicar las ideas anteriores a un caso particular. Las líneas de trazo continuo corresponden a $\Phi_s \sim 1$, en que el primer término del desarrollo [43] viene dado por las expresiones [42]. Las líneas de tra-

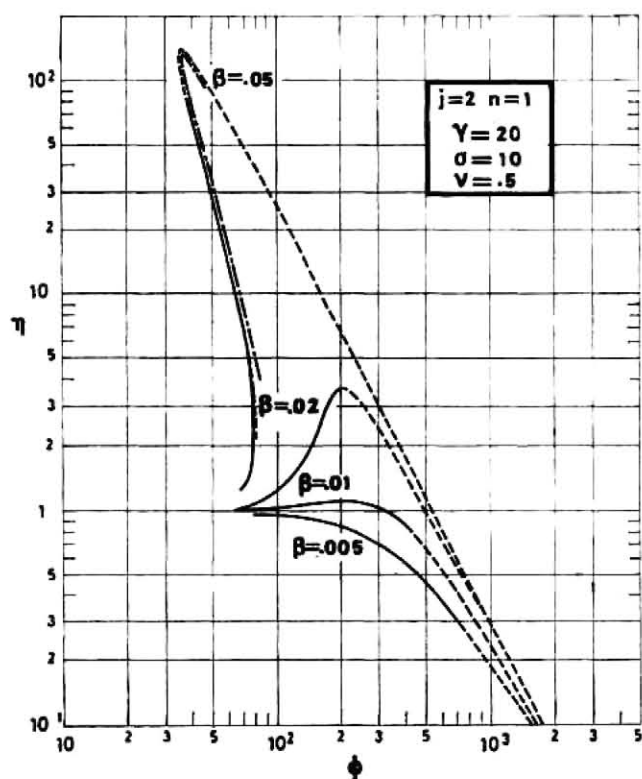


Figura 5

Relación $\psi/\phi^2 = \eta(\phi)$ para cinéticas tipo Arrhenius en el límite de bajos efectos térmicos interiores. Reteniendo la primera aproximación de los efectos térmicos interiores: $\phi_s \sim 1$ —, $\phi_s \gg 1$ - - -. Despreciando los efectos térmicos interiores con $\phi_s \gg 1$ - - -.

zos corresponden a valores $\phi_s \gg 1$, en cuyo caso las expresiones [43] admiten una representación analítica. Las de trazo corto corresponden a tomar dos términos en las expresiones [43] (retener la primera aproximación de los efectos térmicos interiores), mientras que las de trazo largo corresponden a retener solamente el primer término de la expresión [43] (despreciar los efectos térmicos interiores). No se han observado diferencias apreciables con los resultados dados por Hlaváček y Kubíček (8).

5.2. GRANDES EFECTOS CALORÍFICOS INTERIORES

Aunque no siempre de una manera explícita, este límite, correspondiente a valores

$$\gamma_s \beta_s \gg 1 \quad [44]$$

ha recibido una considerable atención en la literatura, ver Aris (6), debido, probablemente, a la mayor complejidad de la respuesta de la partícula en comparación con la correspondiente al límite anterior. Para el tratamiento numérico del problema [39]–[40] en este límite, ver Aris y Copelowitz (10), donde también puede encontrarse una interesante discusión de la multiplicidad de soluciones.

Urrutia y Liñán (11), presentaron un tratamiento del problema [39]–[40] en este límite utilizando técnicas de perturbaciones singulares. En particular demostraron que se pueden distinguir dos regímenes principales. En un primer *régimen de ignición* (tratado en primer lugar por Frank-Kamenetski (12)), existente para reacciones exotermas solamente cuando el módulo de Thiele, Φ_s , es inferior a un cierto valor de ignición, Φ_{s1} , la concentración y temperatura interiores son muy parecidas a sus valores en la superficie de la partícula (en el exponente de la ecuación [39], $\gamma_s \beta_s (1-y) \sim 1$). Si se desprecian términos del orden de $(\gamma_s \beta_s)^{-1}$, la solución correspondiente a este régimen puede describirse en función de las soluciones de una cierta ecuación diferencial ordinaria con condiciones iniciales bien definidas, ver (11). En un segundo *régimen de extinción*, existente sólo para valores del módulo de Thiele inferiores a un cierto valor de extinción Φ_{sE} , la partícula puede dividirse en tres zonas: una interior, para $x < x_r(\Phi_s, n, j, \gamma_s, \beta_s)$, en la que la reacción química está en primera aproximación; una zona exterior, para $x > x_r$, en la que la reacción química está congelada, y, separando ambas, una delgada «zona de reacción» situada en las proximidades de $x = x_r$. Si se desprecian términos del orden de $\gamma_s \beta_s$, la solución correspondiente a este régimen puede describirse por medio de expresiones analíticas aproximadas, ver (11). Para la obtención de sucesivos términos del desarrollo de la solución en ambos regímenes, así como para la obtención de la expresión [10] a partir de la solución del problema de Dirichlet [39]–[40], ver (1).

Si se desprecian términos del orden de $(\gamma_s \beta_s)^{-1}$, la solución correspondiente al *régimen de ignición* viene dada por la expresión:

$$\psi_s = \frac{\Omega(\gamma_s \beta_s \Phi_s^2)}{\gamma_s \beta_s} \quad [45]$$

siendo la función $\Omega = \Omega(\delta)$ la solución de la ecuación diferencial

$$\frac{d\Omega}{d\delta} = \frac{(1-j^2)\Omega + (1+j)^2\delta}{2(1+j)\delta - \delta\Omega} \quad [46]$$

que, para $\delta \ll 1$, tiene el comportamiento

$$\Omega = \delta + \dots \quad [47]$$

Tal como se ha mencionado anteriormente, esta solución del régimen de ignición no existe para valores de Φ_s superiores a un cierto valor de ignición Φ_{s1} , que en primera aproximación (salvo errores relativos pequeños, del orden de $(\gamma_s \beta_s)^{-1}$) viene dado por las expresiones:

$$j=0 \quad \Phi_{s1}^2 \gamma_s \beta_s = 0.878 + \dots \quad [48a]$$

$$j=1 \quad \Phi_{s1}^2 \gamma_s \beta_s = 2.000 + \dots \quad [48b]$$

$$j=2 \quad \Phi_s^2 \gamma_s \beta_s = 3,322 + \dots \quad [48c]$$

La solución correspondiente al *régimen de extinción* viene dada, en primera aproximación (salvo errores relativos pequeños, del orden de $(\gamma_s \beta_s)^{-1}$) por las expresiones:

$$j=2 \quad \Phi_s^2 = \left[\frac{\gamma_s \beta_s}{(1+\beta_s)^2} \right]^{n+1} \exp \left[-\frac{\gamma_s \beta_s}{(1+\beta_s)} \right] \frac{(\psi_s + 3)^4}{18 \Gamma_{n+1} \psi_s^2} + \dots \quad [49a]$$

$$j=1 \quad \Phi_s^2 = \left[\frac{\gamma_s \beta_s}{(1+\beta_s)^2} \right]^{n+1} \exp \left[-\frac{\gamma_s \beta_s}{(1+\beta_s)} \right] \frac{\psi_s^2 \exp(4/\psi_s)}{8 \Gamma_{n+1}} + \dots \quad [49b]$$

$$j=0 \quad \Phi_s^2 = \left[\frac{\gamma_s \beta_s}{(1+\beta_s)^2} \right]^{n+1} \exp \left[-\frac{\gamma_s \beta_s}{(1+\beta_s)} \right] \frac{\psi_s^2}{2 \Gamma_{n+1}} + \dots \quad [49c]$$

siendo, en las expresiones anteriores, Γ_{n+1} la función Gamma de Euler de orden $n+1$, los valores de Φ_s correspondientes a la extinción pueden calcularse fácilmente a partir de las expresiones [49]. Para $j=1,2$ corresponden a valores de ψ_s para los que las funciones [49a y b] presentan un mínimo relativo, es decir, a valores $\psi_s=2$ y 3 , respectivamente. Para $j=0$ se puede considerar como punto de extinción el correspondiente al valor $\psi_s=1$.

6. CINÉTICAS ISOTERMAS TIPO LANGMUIR-HINSHAW

El problema de *Dirichlet* [23]–[24], cuando la velocidad de reacción sigue cinéticas de este tipo toma la forma:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{j}{x} \frac{dy}{dx} = \Phi_s^2 \left(\frac{k_s + 1}{k_s + y} \right)^{n+p} y^n \quad [50]$$

$$(dy/dx)_{x=0} = 0 \quad y(1) = 1 \quad [51]$$

Para tratamientos numéricos del problema [50]–[51] ver (13–22). En lo que sigue, describiremos el análisis realizado en (1) para los límites $k_s \gg 1$ y $k_s \ll 1$, en que los efectos debidos a la adsorción son incipientes y dominantes respectivamente.

Si $k_s \gg 1$, la solución de [50]–[51] puede describirse por medio de un desarrollo en serie de potencias de k_s^{-1} , siendo el primer término de tal desarrollo idéntico a la solución del problema de

Dirichlet [28]–[29] correspondiente a cinéticas de orden n . Los sucesivos términos de tal desarrollo pueden obtenerse por medio de la resolución de un cierto sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias con condiciones iniciales bien definidas. En el límite $\Phi_s \gg 1$ la solución de [50]–[51] puede describirse por medio de expresiones analíticas aproximadas que se obtienen aplicando *técnicas de perturbaciones singulares* al problema [50]. (Para todo lo anterior se supone $n \geq 1$).

El análisis del límite $k_s \ll 1$ es apreciablemente más complicado. Si $p < 1$ se demuestra [ver (1)] que la solución del problema [45]–[46] es, en primera aproximación, idéntica a la correspondiente a cinéticas isotermas de orden $-p$; términos adicionales del desarrollo asintótico de la solución para valores pequeños de k_s (que no es desarrollo en serie de potencias de k_s en general, pues puede incluir términos del tipo $k_s \ln k_s$) pueden obtenerse de una manera relativamente sencilla. Para $p \geq 1$, la solución correspondiente a cinéticas isotermas de orden $-p$ existe solamente para valores de Φ_s menores que un cierto valor Φ_{s1} , y se demuestra que tales soluciones corresponden a un «régimen de ignición» análogo al descrito en 5.2 para reacciones tipo Arrhenius. Aparece, sin embargo, un segundo «régimen de extinción», con perfiles de concentración análogos a los descritos en 5.2 (partícula dividida en tres zonas, una exterior para $x > x_r(\Phi_s, n, p, j, k_s)$ donde la reacción química está congelada en primera aproximación; una interior, para $x < x_r$ donde la reacción química está en equilibrio y, separando ambas, una delgada «zona de reacción» situada en las proximidades de $x = x_r$). Ver detalles en (1).

Se observa la existencia de soluciones múltiples al problema [50]–[51] para valores pequeños de k_s , cuando $p > 0$, debido al hecho de que la velocidad de reacción crece al disminuir la concentración, y, del reactante desde el valor Φ_s^2 en la superficie hasta alcanzar un valor máximo del orden de $\Phi_s^2 k_s^{-p}$ para $y \sim k_s$, como ocurriría con reacciones exotérmicas de tipo *Arrhenius*. Esta posible multiplicidad de respuesta estacionaria de la partícula juega un papel fundamental en la respuesta transitoria del reactor.

7. APLICACION A LAS ECUACIONES DEL REACTOR. CASO ISOTERMO

En lo que sigue se pretende mostrar cómo se pueden utilizar los resultados simples que proporcionan los métodos descritos en las secciones anteriores para analizar la evolución del fluido intersticial a lo largo del reactor. A título de ejemplo, se analiza aquí el caso sencillo en que en la reacción química, que tiene lugar en el interior de las

partículas catalíticas, no se produce ni se consume calor ($B=0$) y el reactor catalítico es adiabático ($S_1=1$); en este caso, la ecuación [2] nos dice que la temperatura a lo largo del reactor es constante ($Z=1$). Para calcular la evolución de la concentración a lo largo del reactor basta, entonces, resolver la ecuación [1] con la condición [3], $Y(0)=1$. Si suponemos que la reacción catalítica que tiene lugar en la superficie interna de las partículas puede describirse por medio de una ley de tipo potencial, para el cálculo de la velocidad de reacción aparente ψ se deberá resolver la ecuación [4] con las condiciones de contorno [6] y [7] y con $R(u, v, \mu) = u^n$.

La función [8] que relaciona el módulo de Thiele, Φ , con la concentración de reactante en el fluido intersticial, Y , es en este caso:

$$\Phi^2 = \Phi_0^2 Y^{n-1} \quad [52]$$

con Φ_0 conocido a partir de las condiciones a la entrada del reactor y de las constantes físico-químicas del problema.

Deberemos, pues, resolver el problema [4], [6], [7] para calcular $\psi = \psi(\Phi)$ (ψ dado por [9]) y, teniendo en cuenta [52], $\psi = \psi(Y)$ que, introducida en [1], permite integrar ésta. En el caso $n=1$, de [52] $\Phi = \Phi_0$ y, de la solución del problema lineal [1], [3], [4], [6], [7] puede obtenerse:

$$Y = \exp \left[-\Delta \frac{3\sigma(\Phi_0 - \text{th}\Phi_0)}{\Phi_0 + (\sigma-1)\text{th}\Phi_0} \xi \right] \quad [53]$$

que proporciona la variación de concentración intersticial a lo largo del reactor, si las partículas catalíticas tienen geometría esférica $j=2$ (para otras geometrías pueden obtenerse expresiones análogas).

Para $n \neq 1$, en cambio, el módulo de Thiele, Φ , varía a lo largo del reactor y no es posible obtener expresiones tan sencillas como la anterior; el problema deberá resolverse numéricamente. Para ello deberíamos, en principio, integrar la ecuación [4] para cada valor de Y (esto es, para cada valor de Φ de acuerdo con [52]), lo cual daría lugar a un esquema de cálculo realmente laborioso.

Los resultados descritos en la sección 5 permiten, sin embargo, resolver el problema de un modo apreciablemente más sencillo. En efecto, la relación $\psi = \psi(\Phi)$ viene dada, paramétricamente, por las expresiones [38] con $\omega = \omega(\theta)$ solución de la ecuación [32] con comportamiento inicial [34a ó b]. Podríamos integrar la ecuación [32] hasta los valores de θ y ω tales que el valor de Φ dado por [38] sea igual a Φ_0 (entrada del reactor). A partir de ese punto se podrían integrar simultáneamente las ecuaciones [1] y [32] complementadas por las expresiones [38] y [52]. Las especiales características que el problema presenta en este caso permite dar los resultados en una forma muy general.

Por razones de brevedad, analizaremos solamente el caso $j=2$, $n>1$.

El procedimiento que utilizamos consiste en tomar como variable independiente ω . Si se tienen en cuenta las expresiones [38] y [52], de las ecuaciones diferenciales [1] y [32] puede obtenerse

$$\frac{d\Delta\xi}{d\omega} = -\frac{1}{3\sigma\omega} - \frac{\omega + \sigma}{3\sigma\omega} \frac{\omega + 2/(n-1)}{\theta - \omega^2 - \omega} \quad [54]$$

y de las expresiones [38] y [52]

$$\Phi_0^{2/(n-1)} Y = \frac{\omega + \sigma}{\sigma} \theta^{1/(n-1)} \quad [55]$$

Si se integran simultáneamente las ecuaciones [32] y [54] partiendo de $\omega=0$, utilizando los comportamientos asintóticos

$$\begin{aligned} \omega \ll 1, \quad \theta &= 3\omega \left(1 + \frac{n\omega}{5} + \dots \right) \\ \xi\Delta + C_1 &= \frac{1}{3(n-1)\omega} - \frac{n}{3(n-1)} \left(\frac{1}{\sigma} + \frac{1}{5} \right) \cdot \ln\omega + \dots \end{aligned} \quad [56]$$

obtendremos, en función de ω , tanto θ como $\xi\Delta + C_1$ y, utilizando [55], $\Phi_0^{2/(n-1)} Y$, para cada valor de σ . En [56] aparece la constante de integración C_1 , que ha de determinarse utilizando la condición $Y(0)=1$ a la entrada del reactor. Como ejemplo de tal integración, en la figura 6 se han dibujado con trazo continuo los resultados correspondientes al caso $n=j=2$, $\sigma=1, \infty$; las curvas de trazos corresponden a las soluciones asintóticas dadas por [56] para $\omega \ll 1$ y por

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{n+1}{2} \omega^2 \left[1 + \frac{8}{(n+3)\omega} + \dots \right] \\ \xi\Delta + C_2 &= -\frac{n+1}{3(n-1)\sigma} \ln\omega + \frac{2}{3(n-1)} \cdot \left(1 - \frac{4}{\sigma(n+3)} \right) \frac{1}{\omega} + \dots \end{aligned} \quad [57]$$

para $\omega \gg 1$, donde $C_2 = C_1 - 0.1914$ y $C_2 = C_1 + 0.03773$ para $\sigma = \infty$ y $\sigma = 1$ respectivamente y $n=2$.

Con estas curvas es trivial obtener el perfil de concentración correspondiente a cualesquiera valores de Φ_0 y Δ . En efecto, para el caso $n=j=2$ que estamos utilizando como ejemplo, supongamos que $\sigma=1$. Si el valor de Φ_0 es 10, el valor inicial de $\Phi_0^{2/(n-1)} Y$ es 100 y la entrada del reactor está representada por el punto E de la figura 6 y, por tanto, el valor de C_1 será, en este caso, $C_1 = -0.94$. Si, por ejemplo, $\Delta=3$, la salida del reactor estará representada por el punto S de la

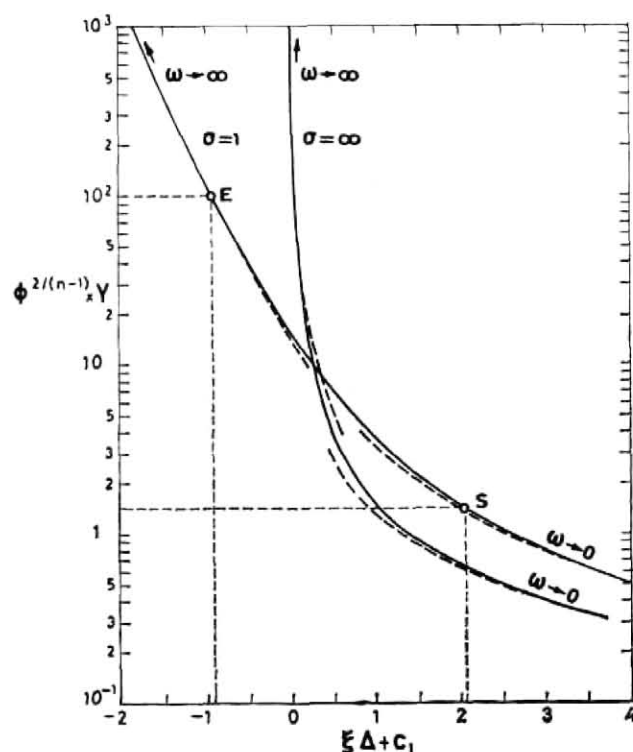


Figura 6

Obtención de la evolución de concentración de reactante en el fluido intersticial a lo largo del reactor. Caso $n=j=2$ y dos valores de σ . Solución correspondiente a $\omega \sim 1$ —; soluciones asintóticas para $\omega \gg 1$ y $\omega \ll 1$ - - -.

figura 6 de abscisa $\xi \Delta + C_1 = -0.94 + 3 = 2.06$, y ordenada $\phi_0^{2/(n-1)} Y(1) = 100 \cdot Y(1) = 1.4$, por lo que $Y(1) = 0.014$. La parte de la curva de la figura 6 comprendida entre los puntos E y S representa, en variables $100Y$ y $3\xi - 0.94$, el perfil de concentraciones intersticiales a lo largo del reactor para este caso. En forma completamente análoga, pueden deducirse los resultados correspondientes a otros valores de los parámetros.

Los casos $-1 < n < 1$ pueden analizarse en forma análoga, ver (1). De particular interés son los casos $n < 0$ en que la función $\psi = \psi(Y)$ es multiforme y, en consecuencia aparecen, bajo ciertas condiciones, infinitas soluciones del problema.

8. CONCLUSIONES

Con todo lo anterior se ha pretendido describir una línea de análisis de los problemas de transporte de calor y masa en reactores catalíticos de lecho fijo. Para resolver las ecuaciones diferenciales del proceso, se han utilizado técnicas matemáticas de frecuente uso en otros campos (por ejemplo en la *Mecánica de Fluidos*) pero poco usadas en *Ingeniería Química*. Las técnicas de perturbaciones simplifican las ecuaciones en muchos casos de interés práctico en que ciertos parámetros adimensionales del problema toman valores grandes o pequeños frente a la unidad. La Teoría de Gru-

pos Continuos de Transformaciones permite, mediante cambios de variables apropiados, obtener formulaciones más simples y de ataque numérico sencillo.

En la sección 7 se ha hecho aplicación de los resultados obtenidos en la 4 para resolver las ecuaciones de un reactor tubular isoterma. De manera análoga pueden aplicarse los resultados de las secciones 4 y 5 para resolver las ecuaciones del reactor cuando la reacción catalítica que tiene lugar en el interior de las partículas sigue leyes del tipo Arrhenius o Langmuir-Hinshelwood.

BIBLIOGRAFIA

1. VEGA, J. M.; «Técnicas de Perturbaciones en la Teoría de Reactores Catalíticos», Tesis Doctoral, E.T.S. de Ingenieros Aeronáuticos, Madrid 1977.
2. VOLKMAN, Y. y KEHAT, E.; *Chem. Eng. Sci.* **24**, 1531 (1969).
3. ARIS, R. y METHA, B. N.; *Chem. Eng. Sci.* **26**, 1699 (1971).
4. VEGA, J. M. y LIÑAN, A.; Enviado a *Chem. Eng. Sci.*
5. JOSEPH, D. D. y LUNDGREN, T. S.; *Arch. Rat. Anal.* **49**, 241 (1973).
6. ARIS, R.; *The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts*, vol. I y II, Clarendon Press, Oxford, 1975.
7. HLAVÁČEK, V. y KUBÍČEK, M.; *Chem. Eng. Sci.* **25**, 1537 (1970).
8. HLAVÁČEK, V. y KUBÍČEK, M.; *Chem. Eng. Sci.* **25**, 1761 (1970).
9. MC GREAVY, C. y THORNTON, J. M.; *Can. J. Chem. Eng.* **48**, 187 (1970).
10. ARIS, R. y COPELOWITZ, I.; *Chem. Eng. Sci.* **25**, 906 (1970).
11. URRUTIA, J. L. y LIÑAN, A.; «Development of an Analytical Model of Hydrazine Decomposition Motors», INTA, ESTEC Contract 1121/70AA, Parte III (1975).
12. FRANK-KAMEKETSII, D. A.; «Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics», Plenum Press (1969).
13. HOUGEN, O. A. y CHU, I.; *Chem. Eng. Sci.* **17**, 167 (1962).
14. SATTERFIELD, C. N. y ROBERTS, G. W.; *Ind. Eng. Chem. Fund.* **4**, 288 (1965).
15. ROBERTS, G. W. y SATTERFIELD, C. N.; *Ind. Eng. Chem. Fund.* **5**, 317 (1966).
16. ROBERTS, G. W., SATTERFIELD, C. N. y KNUDSEN, Ch. W.; *Ind. Eng. Chem. Fund.* **5**, 325 (1966).
17. SATTERFIELD, C. N. y KAO, H.; *Ind. Eng. Chem. Fund.* **7**, 664 (1968).
18. SCHNEIDER, P. y MITSCHKA, P.; *Colln. Czech. Chem. Commun. Engl. Edn.* **30**, 146 (1965).
19. SCHNEIDER, P. y MITSCHKA, P.; *Chem. Eng. Sci.* **21**, 455 (1966).
20. SCHNEIDER, P. y MITSCHKA, P.; *Colln. Czech. Chem. Commun. Engl. Edn.* **31**, 1205 (1966).
21. SCHNEIDER, P. y MITSCHKA, P.; *Colln. Czech. Chem. Commun. Engl. Edn.* **31**, 3677 (1966).
22. MOO-YOUNG, M. y KOBAYASHI, T.; *Can. J. Chem. Eng.* **50**, 162 (1972).

LISTA DE SIMBOLOS

a Radio de las partículas catalíticas.

$$B = \beta_0 \frac{K_a}{\rho C_p D_s}$$

- c Concentración de reactante en el fluido intersticial.
 c_0 Valor de c a la entrada del reactor.
 C_p Calor específico a presión constante.
 d_i Diámetro eficaz de la sección transversal del reactor ($d_i = 4 \times \text{área} / \text{perímetro}$).
 D_e Coeficiente de difusión efectivo en el interior de la partícula catalítica.
 h_s Constante de proporcionalidad entre el flujo de calor y la diferencia de temperaturas entre la superficie de la partícula y el fluido intersticial.
 $-\Delta H$ Calor de reacción.
 j $=0, 1$ y 2 para placas, cilindros y esferas, respectivamente.
 k Parámetro de adsorción para cinéticas tipo Langmuir-Hinshelwood.
 k_s Constante de proporcionalidad entre el flujo de reactante y la diferencia de concentraciones entre la superficie de la partícula y el fluido intersticial.
 $k_s = k/u_s$
 K_e Coeficiente de conducción efectiva en el interior de la partícula catalítica.
 L Longitud del reactor.
 n Orden de reacción.
 $r(c, T)$ Velocidad de reacción.
 $\bar{R}(u, v, \mu)$ Velocidad de reacción adimensional con su valor a la temperatura y concentración de reactante en el fluido intersticial.
 $R(y, z, \mu)$ Velocidad de reacción adimensionalizada con su valor a la temperatura y concentración de reactante en la superficie de la partícula catalítica.
 S_s Superficie interna de la partícula catalítica por unidad de masa.
 $S_s = UL/\rho_d C_p V_s$. Número de Stanton.
 T Temperatura del fluido intersticial.
 T_0 Valor de T a la entrada del reactor.
 T_w Temperatura del fluido refrigerante.
 u Concentración de reactante en el interior de la partícula adimensionalizada con su valor en el fluido intersticial.
 u_s Valor de u en la superficie de la partícula.
 U Coeficiente global de transferencia de calor al reactor con el fluido intersticial.
 v Temperatura en el interior de la partícula adimensionalizada con su valor en el fluido intersticial.
 v_s Valor de v en la superficie de la partícula.
 V_s Velocidad media del fluido intersticial en el reactor.
 x Distancia al centro de la partícula adimensionalizada con su radio.
 X_p Fracción volumétrica de partículas.
 $y = u/u_s$
 $Y = c/c_0$
 $z = v/v_s$
 $Z = T/T_0$
 $Z_w = T_w/T_0$
 $\beta = -\Delta H D_e c / K_e T$. Número de Prater basado en las condiciones en el fluido intersticial.
 $\beta_0 = -\Delta H D_e c_0 / K_e T_0$
 $\beta_s = \beta u_s / v_s$
 γ Temperatura de activación adimensional basada en la temperatura del fluido intersticial.
 γ_s Temperatura de activación adimensional asociada al proceso de adsorción.
 $\gamma_s = \gamma / v_s$
 Γ_{n+1} Función de Euler (si n entero $\Gamma_{n+1} = n!$).
 $\Delta = X_p D_e L / a^2 V_s$
 $\nu = ah_s / K_e$. Número de Knudsen para la transferencia de calor entre la superficie de la partícula y el fluido intersticial.
 μ Para indicar los distintos parámetros adimensionales que pueden intervenir en la velocidad de reacción adimensional.
 ϵ Distancia a la entrada del reactor adimensionalizada con su longitud.
 ρ Densidad del fluido intersticial.
 ρ_b Densidad media de la partícula.
 $\sigma = ak_s / D_e$. Número de Sherwood para la transferencia de masa entre la superficie de la partícula y el fluido intersticial.
 $\Phi = \sqrt{\rho_b S_s r(c, T) / c D_e}$. Módulo de Thiele basado en las condiciones del fluido intersticial.
 $\Phi_0 = a \sqrt{\rho_b S_s r(c_0, T_0) / c D_e}$
 Φ_s Valor de $\Phi \sqrt{R(u_s, v_s, \mu) / u_s}$
 Φ_{s1} Valor de Φ_s correspondiente a la ignición.
 $\psi = (j+1) (du/dx)_{x=1}$. Velocidad de reacción aparente adimensional.
 $\psi_s = (j+1) (dy/dx)_{x=1}$